

Rec'd PCT/PTO 28 DEC 2004
XJ

REC'D 15 AUG 2003

WIPO

PCT

PCT/JP 03/08240

27.06.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 6月28日

出願番号
Application Number: 特願2002-190985

[ST. 10/C]: [JP2002-190985]

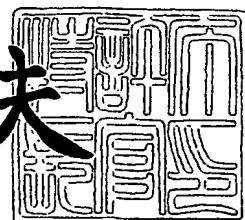
出願人
Applicant(s): 日本電気株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3060936

【書類名】 特許願

【整理番号】 34103694

【提出日】 平成14年 6月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 真子 隆志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 吉武 務

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 島川 祐一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 中村 新

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 黒島 貞則

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 木村 英和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 今井 英人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 久保 佳実

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100110928

【弁理士】

【氏名又は名称】 速水 進治

【電話番号】 03-3461-3687

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 138392

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0110433

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解質型燃料電池用燃料、固体電解質型燃料電池およびその使用方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 液体有機燃料と、該液体有機燃料に溶解した化合物（硫酸を除く）とを含むことを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池用燃料において、前記化合物が非電解質であることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池用燃料において、前記化合物が、有機化合物（前記液体有機燃料を除く）であることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の固体電解質型燃料電池用燃料において、前記有機化合物が、糖類、アルコール類およびアミン類からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料。

【請求項 5】 液体有機燃料と、該液体有機燃料に溶解した化合物とを含み、前記化合物が強電解質（硫酸を除く）であることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の固体電解質型燃料電池用燃料において、前記強電解質が、塩酸塩、硝酸塩または硫酸塩であることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の固体電解質型燃料電池用燃料において、前記化合物の濃度が $1 \text{ mmol/L} \sim 1 \text{ mol/L}$ であることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 いずれかに記載の固体電解質型燃料電池用燃料において、前記固体電解質型燃料電池用燃料の pH 値が、4 ~ 8 であることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料。

【請求項 9】 燃料極と、酸化剤極と、前記燃料極と酸化剤とで挟持された固体電解質膜と、を備えた固体電解質型燃料電池の使用方法であって、前記燃料極に、請求項 1 乃至 8 いずれかに記載の固体電解質型燃料電池用燃料を供給する

ことを特徴とする固体電解質型燃料電池の使用方法。

【請求項 1 0】 燃料極と、酸化剤極と、前記燃料極と酸化剤とで挟持された固体電解質膜と、請求項 1 乃至 8 いずれかに記載の固体電解質型燃料電池用燃料と、を備えた固体電解質型燃料電池。

【請求項 1 1】 燃料極と、酸化剤極と、前記燃料極と酸化剤とで挟持された固体電解質膜と、を備えた固体電解質型燃料電池であって、前記燃料極に、請求項 1 乃至 8 いずれかに記載の固体電解質型燃料電池用燃料を供給する供給手段を備えたことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項 1 2】 請求項 1 1 に記載の固体電解質型燃料電池において、前記燃料極から排出される燃料を回収する回収手段と、前記回収手段により回収された燃料中の前記液体有機燃料および化合物の濃度を調整する濃度調整手段と、前記濃度調整手段により濃度が調整された前記燃料を前記供給手段へ輸送する輸送手段と、をさらに備えたことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質型燃料電池用燃料、固体電解質型燃料電池およびその使用方法に関する。

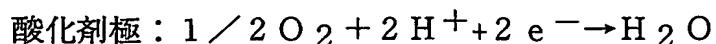
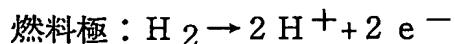
【0002】

【従来の技術】

固体電解質型燃料電池は、たとえばパーカルオロスルフロン酸膜等の固体高分子電解質膜を電解質とし、この膜の両面に燃料極および酸化剤極を接合して構成され、燃料極に水素、酸化剤極に酸素を供給して電気化学反応により発電する装置である。

【0003】

各電極では次のような電気化学反応が生じている。



この反応によって、固体高分子型燃料電池は常温・常圧で $1\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の

高出力を得ることができる。

【0004】

燃料極および酸化剤極には、触媒物質が担持された炭素粒子と固体高分子電解質との混合体が備えられている。一般的に、この混合体は、燃料のガスの拡散層となるカーボンペーパーなどの電極基体上に塗布されて構成される。これら2つの電極により固体高分子電解質膜を挟み、熱圧着することにより燃料電池が構成される。

【0005】

この構成の燃料電池において、燃料極に供給された水素ガスは、電極中の細孔を通過して触媒に達し、電子を放出して水素イオンとなる。放出された電子は燃料極内の炭素粒子および固体電解質を通じて外部回路へ導き出され、外部回路より酸化剤極に流れ込む。

【0006】

一方、燃料極において発生した水素イオンは、燃料極中の固体高分子電解質および両電極間に配置された固体高分子電解質膜を通じて酸化剤極に達し、酸化剤極に供給された酸素と外部回路より流れ込む電子と反応して上記反応式に示すように水を生じる。この結果、外部回路では燃料極から酸化剤極へ向かって電子が流れ、電力が取り出される。

【0007】

以上、水素を燃料とした燃料電池について説明したが、近年はメタノールなどの液体有機燃料を用いた燃料電池の研究開発も盛んに行われている。

【0008】

液体有機燃料を使用する燃料電池には、液体有機燃料を水素ガスへ改質して燃料として使用するものや、ダイレクトメタノール型燃料電池に代表されるような、液体有機燃料を改質せずに燃料極に直接供給するものなどが知られている。

【0009】

中でも、液体有機燃料を改質せずに燃料極に直接供給する燃料電池は、液体有機燃料を直接燃料極に供給する構造であるため、改質器のような装置を必要としない。そのため、電池の構成を簡単なものとすることができます、装置全体を小型化

することが可能であるというメリットを有している。また、水素ガスや炭化水素ガス等の気体燃料と比較して、液体有機燃料は容易かつ安全に運搬可能であるという特徴も有している。

【0010】

一般的に、液体有機燃料を使用する燃料電池においては、電解質として固体高分子イオン交換樹脂からなる固体高分子電解質膜が用いられる。ここで、燃料電池が機能するためには、水素イオンがこの膜中を燃料極から酸化剤極へ移動することが必要であるが、この水素イオンの移動には水の移動が伴うことが知られており、当該膜には一定の水分が含まれていることが必要である。

【0011】

しかし、水に対して親和性の高いメタノールなどの液体有機燃料を用いる場合、当該液体有機燃料は水分を含んだ固体高分子電解質膜に拡散し、さらには、酸化剤極まで到達する（クロスオーバー）という克服すべき課題を有していた。このクロスオーバーは、本来燃料極において電子を提供すべき液体有機燃料が酸化剤極側で酸化されてしまい、燃料として有効に使用されないことから、電圧や出力の低下、燃料効率の低下を引き起す。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

上記事情に鑑み、本発明は、クロスオーバーを抑制することが可能な固体電解質型燃料電池用燃料を提供し、燃料電池の高出力化・高燃料効率化を実現することを目的とする。また、このような燃料を使用する固体電解質型燃料電池の使用方法および固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明によれば、液体有機燃料と、当該液体有機燃料に溶解した化合物（硫酸を除く）とを含むことを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料が提供される。

【0014】

固体電解質型燃料電池に用いる固体電解質膜には、一般に、ナフィオン（登録

商標) 等に代表される、高い水素イオン伝導性を有する固体電解質膜が使用されている。こうした固体電解質膜における高い水素イオン伝導性は、固体電解質が水分を含むことによって発現するのであるが、一方では、この水分の含有により、メタノールのような液体有機燃料が水に容易に溶解し、酸化剤極まで到達してしまうというクロスオーバーの発現を促すこととなる。

【0015】

そこで本発明では、燃料極に供給される液体有機燃料と固体電解質膜との間の界面において生じる浸透圧に着目し、燃料中に固体電解質膜を透過しない物質を化合物として溶解させる。上記固体電解質膜は、水を通過させる一方で、当該化合物を通過させない半透膜として機能する。そのため、液体有機燃料と固体電解質膜との間の界面において、酸化剤極から燃料極への方向の浸透圧が生じる。したがって、燃料極側から酸化剤側への水の移動が抑制されるため、液体有機燃料の酸化剤側への移行も低減することができる。すなわちクロスオーバーを低減することが可能となる。

【0016】

ここで、従来、燃料以外の物質を燃料とともに燃料極に供給しつつ発電する燃料電池の技術は存在していた。たとえば、特公平8-21396号公報には、燃料極に対し、メタノールと硫酸とを含む燃料を供給しながら発電する燃料電池の技術が開示されている。この硫酸は、水素イオンを輸送するための電解液として供給されている。したがって、水素イオン伝導度を維持するために、硫酸を一定濃度以上とし、燃料を強酸性に保つ必要がある。このため、集電体や金属製シールなど、電池内の金属製部品の腐食が進行しやすく、電池の長期信頼性の確保が十分とは言えず、電池が破損するに至る可能性もあった。また、電池が破損に至り硫酸が人体に接触した場合、硫酸は不揮発性であることから、皮膚の組織破壊や炎症等、悪影響を及ぼすことが懸念される。こうしたことにより、本発明では、液体有機燃料に溶解させる化合物として、硫酸以外の化合物を用いる。

【0017】

また、本発明によれば、上記の固体電解質型燃料電池用燃料において、上記化合物が非電解質であることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料が提供され

る。

【0018】

高い起電力を得る目的で複数の単位セルを直列に接続し、燃料電池を運転する場合、電解質を燃料に添加すると水の電気分解が生じることから、得られる出力が低下してしまう。このような場合、上記化合物として非電解質を選択することにより、水の電気分解を抑制しつつ、浸透圧を生じさせることが可能となる。

【0019】

また本発明によれば、上記の固体電解質型燃料電池用燃料において、上記化合物が、有機化合物（上記液体有機燃料を除く）であることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料が提供される。

【0020】

本発明の固体電解質型燃料電池用燃料は、有機化合物（上記液体有機燃料を除く）が添加されていることから、燃料の電気抵抗が高く保たれている。このため、燃料電池内において、水の電気分解を抑制しつつ、浸透圧を生じさせることができる。

【0021】

また本発明によれば、上記の固体電解質型燃料電池用燃料において、上記有機化合物が、糖類、アルコール類およびアミン類からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料が提供される。

【0022】

本発明の固体電解質型燃料電池用燃料は、化合物が糖類、アルコール類またはアミン類であるため中性ないし弱塩基性である。したがって、燃料電池内の金属製部品を腐食することができないため、燃料電池の長期信頼性確保に資することができる。また、糖類、アルコール類またはアミン類は、電気化学的に安定であることから、安定して浸透圧を生じさせる効果を有する。

【0023】

また本発明によれば、液体有機燃料と、当該液体有機燃料に溶解した化合物とを含み、上記化合物が強電解質（硫酸を除く）であることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料が提供される。

【0024】

強電解質は、陰イオンと陽イオンとに分離した状態で液体有機燃料に溶解している。この陰イオンは、固体電解質膜を透過することができない。なぜなら、固体電解質膜中は、水素イオン伝導性を担保するために例えばスルホン酸基などのマイナスの電荷を帯びた官能基を多数備えており、当該陰イオンはそれら官能基と電気的に反発するためである。したがって、燃料と固体電解質膜との間の界面において、浸透圧が生じる。

【0025】

また、強電解質を選択することにより、少量の添加で高い浸透圧を得ることが可能となる。たとえば、一個の Na_2SO_4 分子を上記燃料中に溶解させる場合、 Na_2SO_4 分子は二個の Na^+ イオンと一個の SO_4^{2-} イオンに電解する。そのため、一個の Na_2SO_4 分子により、三分子分の浸透圧を得ることができる。

【0026】

また、燃料中に電解質を溶解させることにより、当該燃料の伝導度が向上する。これにより、燃料電池の内部抵抗損失が軽減することから、燃料電池の出力向上に寄与することができる。

【0027】

なお、硫酸は強電解質ではあるが、強酸性および不揮発性であることから、上記したように、電池の長期信頼性の確保および人体への影響の観点から、本発明における強電解質から除外している。

【0028】

また本発明によれば、上記の固体電解質型燃料電池用燃料において、上記強電解質が、塩酸塩、硝酸塩または硫酸塩であることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料が提供される。

【0029】

強電解質として上記化合物を選択することにより、燃料を中性に保つことができる。したがって、燃料電池内の金属製部品の腐食等を生じることがないことから、燃料電池の耐久性に悪影響を与えることなく、クロスオーバーの問題を解消

することが可能となる。

【0030】

また本発明によれば、上記の固体電解質型燃料電池用燃料において、上記化合物の濃度が 1mmol/L ～ 1mol/L であることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料が提供される。

【0031】

上記化合物の濃度を 1mmol/L ～ 1mol/L の範囲とすることにより、クロスオーバーを軽減するために必要十分な浸透圧を生じせしめることが可能となる。

【0032】

また本発明によれば、上記の固体電解質型燃料電池用燃料において、上記固体電解質型燃料電池用燃料のpH値が、4～8であることであることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料が提供される。

【0033】

上記固体電解質型燃料電池用燃料のpH値を4～8の範囲とすることにより、固体電解質膜への悪影響や、燃料電池内の金属製部材の腐食を生じさせず、燃料電池の安定した運転に寄与することができる。

【0034】

また本発明によれば、燃料極と、酸化剤極と、上記燃料極と酸化剤とで挟持された固体電解質膜と、を備えた固体電解質型燃料電池の使用方法であって、上記燃料極に、上記の固体電解質型燃料電池用燃料を供給することを特徴とする固体電解質型燃料電池の使用方法が提供される。

【0035】

この使用方法により、クロスオーバーの問題を解消しつつ、良好な電池効率を長期間にわたって安定的に実現することができる。

【0036】

また本発明によれば、燃料極と、酸化剤極と、前記燃料極と酸化剤とで挟持された固体電解質膜と、上記の固体電解質型燃料電池用燃料と、を備えた固体電解質型燃料電池が提供される。

【0037】

本発明の固体電解質型燃料電池は、液体有機燃料のクロスオーバーが抑制されているため、出力が高く、電池効率が良好である。

【0038】

また本発明によれば、燃料極と、酸化剤極と、上記燃料極と酸化剤とで挟持された固体電解質膜と、を備えた固体電解質型燃料電池であって、上記燃料極に、上記の固体電解質型燃料電池用燃料を供給する供給手段を備えたことを特徴とする固体電解質型燃料電池が提供される。

【0039】

本発明の燃料電池は、燃料極、酸化剤極、および上記燃料極と酸化剤極とで挟持された固体電解質膜とを備えており、その燃料極に液体有機燃料が直接供給される構成を探っている。いわゆるダイレクト型の燃料電池である。直接型の燃料電池は電池効率が高い、改質器が不要であるため省スペース化を図ることができる、等の利点が得られる反面、メタノールなどの液体有機燃料のクロスオーバーが問題となる。本発明によれば、こうしたクロスオーバーの問題を解消しつつ、良好な電池効率を長期間にわたって安定的に実現することができる。

【0040】

また本発明によれば、上記の固体電解質型燃料電池において、上記燃料極から排出される使用済み燃料を回収する回収手段と、上記回収手段により回収された使用済み燃料中の液体燃料および化合物の濃度を調整する濃度調整手段と、上記濃度調整手段により濃度が調整された上記使用済み燃料を上記供給手段へ輸送する輸送手段と、をさらに備えたことを特徴とする固体電解質型燃料電池が提供される。

【0041】

本発明の燃料電池は、燃料極において消費されなかった液体有機燃料を再利用することが可能であるため、液体有機燃料を無駄なく高効率で使用することができる。

【0042】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の一実施形態の構成につき説明する。

【0043】

図1は本実施形態の燃料電池の構造を模式的に表した断面図である。電極－電解質接合体101は、燃料極102、酸化剤極108および固体高分子電解質膜114から構成される。燃料極102は基体104および触媒層106から構成される。酸化剤極108は基体110および触媒層112から構成される。

【0044】

上記複数の電極－電解質接合体101が、燃料極側セパレータ120および酸化剤極側セパレータ122を介して電気的に接続され、燃料電池100が製造される。

【0045】

以上のように構成された燃料電池100において、各電極－電解質接合体101の燃料極102には、燃料極側セパレータ120を介して燃料124が供給される。また、各電極－電解質接合体101の酸化剤極108には、酸化剤極側セパレータ122を介して空気あるいは酸素などの酸化剤126が供給される。

【0046】

固体高分子電解質膜114は、燃料極102と酸化剤極108とを隔てるとともに、両者の間で水素イオンを移動させる役割を有する。このため、固体高分子電解質膜114は、水素イオンの導電性が高い膜であることが好ましい。また、化学的に安定であって機械的強度が高いことが好ましい。固体高分子電解質膜114を構成する材料としては、

スルホン基、リン酸基、ホスホン基、ホスフィン基などの強酸基や、カルボキシル基などの弱酸基などの極性基を有する有機高分子が好ましく用いられる。こうした有機高分子として、

スルfonyl化ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン)、アルキルスルfonyl化ポリベンゾイミダゾールなどの芳香族含有高分子；

ポリスチレンスルホン酸共重合体、ポリビニルスルホン酸共重合体、架橋アルキルスルホン酸誘導体、フッ素樹脂骨格およびスルホン酸からなるフッ素含有高分子などの共重合体；

アクリルアミド-2-メチルプロパンスルфон酸のようなアクリルアミド類とn-ブチルメタクリレートのようなアクリレート類とを共重合させて得られる共重合体；

スルホン基含有パーフルオロカーボン（ナフィオン（登録商標、デュポン社製）、アシプレックス（旭化成社製））；

カルボキシル基含有パーフルオロカーボン（フレミオン（登録商標）S膜（旭硝子社製））；

などが例示される。このうち、スルfony化ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン)、アルキルスルfony化ポリベンゾイミダゾールなどの芳香族含有高分子を選択した場合、液体有機燃料の透過を抑制でき、クロスオーバーによる電池効率の低下を抑えることができる。

【0047】

基体104および基体110としては、燃料極102、酸化剤極108とともにカーボンペーパー、カーボンの成形体、カーボンの焼結体、焼結金属、発泡金属などの多孔性基体を用いることができる。また、基体の撥水処理にはポリテトラフルオロエチレンなどの撥水剤を用いることができる。

【0048】

また燃料極102の触媒としては、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウム、金、銀、ニッケル、コバルト、リチウム、ランタン、ストロンチウム、イットリウムなどが例示され、これらを単独または二種類以上組み合わせて用いることができる。一方、酸化剤極108の触媒としては、燃料極102の触媒と同様のものが用いることができ、上記例示物質を使用することができる。なお、燃料極および酸化剤極の触媒は同じものを用いても異なるものを用いてもよい。

【0049】

また、触媒を担持する炭素粒子としては、アセチレンブラック（デンカプラック（登録商標、電気化学工業社製）、XC72（Vulcan社製）など）、ケッヂエンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなどが例示される。炭素粒子の粒径は、たとえば、0.01～0.1μm、好ましくは0.02～0.

0.6 μmとする。

【0050】

また、燃料としては、C—H結合を有する液体有機燃料が好ましく用いられる。たとえばメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、ジメチルエーテルなどのエーテル類、シクロヘキサンなどのシクロパラフィン類、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基等の親水基を有するシクロパラフィン類、シクロパラフィンの一置換体または二置換体、などを用いることができる。ここで、シクロパラフィン類は、シクロパラフィンおよびその置換体をいい、芳香族化合物以外のものが用いられる。

【0051】

本発明の燃料電池用燃料には、浸透圧を生じせしめる目的で、固体高分子電解質膜114を透過しない化合物を溶解させる。こうすることにより、燃料極102中の燃料124と固体高分子電解質膜114との間の界面に、酸化剤極108から燃料極102への方向の浸透圧を安定的に生じさせ、燃料極側から酸化剤極側への水分の移動を抑制することができる。この水分の移動の抑制により、液体有機燃料が燃料極側から酸化剤極側へ移動することを軽減することができる。したがって、上記クロスオーバーの問題の改善を図ることが可能となり、電池効率の向上を図ることができる。

【0052】

また、安定して浸透圧を生じせしめるために、上記化合物は電気化学的に不活性であることが好ましく、さらに、不揮発性であることが好ましい。

【0053】

上記の化合物は、液体有機燃料に予め溶解させておいてもよい。また、燃料電池を運転する直前に、上記の化合物を液体有機燃料に添加してもよい。

【0054】

上記条件を満たす化合物としては、強電解質や有機化合物などを挙げができる。

【0055】

強電解質としては、たとえば、NaCl、KCl、NaNO₃、NH₄NO₃

、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 などが挙げられる。

【0056】

強電解質は、液体有機燃料において陽イオンと陰イオンとに分かれて溶解する。このため、当該液体有機燃料中において、一分子の強電解質は二分子あるいは三分子として振る舞うため、少量の添加により高い浸透圧を生じさせることが可能となる。また、当該液体有機燃料の水素イオン伝導性を向上させる効果を有するため、電池の内部抵抗を抑えることが可能となる。したがって電池の出力を高めることができる。

【0057】

ここで、 H_2SO_4 は強電解質ではあるが、上記化合物としての選択を避ける。 H_2SO_4 は腐食性が強く、燃料電池内の金属製部品を著しく劣化させることから、燃料電池の長期信頼性を担保することが困難となるためである。また、 H_2SO_4 は不揮発性であるため、人体に対して皮膚の組織破壊や炎症等、悪影響を及ぼすことがあることから、燃料を取り扱う際および万一の燃料漏れが生じた際の安全性を考慮すると、硫酸の選択は好ましくないからである。

【0058】

有機化合物としては、糖類、アルコール類、アミン類など、親水性を有するものが挙げられる。

【0059】

糖類としては、たとえばグリセルアルデヒド、ビシドロキシアセトン、リボース、デオキシリボース、キシロース、アラビノース、グルコース、フルクトース、ガラクトースなどの糖類；ソルビトール、マンニトール、イノシトールなどの糖アルコール類；グルコサミン、コンドロサミンなどのアミノ糖類が挙げられる。また上記の糖類等が複数結合した二糖類、三糖類、多糖類なども使用可能である。

【0060】

アルコール類としては、炭素数3個以上のアルコール類、たとえば、ヘプタノール、ヘプタンジオール、ヘプタントリオール、オクタノール、オクタンジオー

ル、ノナノール、ノナンジオール、イソノナノールなどの高級アルコール類が例示される。また、シクロヘプタノールやシクロノナンジオールなどの環状脂肪族アルコールなどを使用することも可能である。さらに二環系以上の多環系脂肪族アルコールを使用することもできる。また、ジエチレングリコールなどのエーテル結合を含んだ化合物を採用することもできる。

【0061】

アミン類としては、炭素数3個以上のアミン類、たとえば、プロパンアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ブタンアミンなどの脂肪族アミン；ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリンなどの環状アミンなどを使用することができる。

【0062】

液体有機燃料中の上記化合物の濃度は、0.1mmol/L～5mol/L、より好ましくは1mmol/L～1mol/Lとすることができる。こうすることにより、クロスオーバーを軽減するために必要十分な浸透圧を生じせしめることが可能となる。

【0063】

なお、上記化合物を溶解させた燃料電池用燃料は、pH 4～8の範囲とすることが好ましい。固体電解質膜は水素イオン伝導性を備えるため、酸性状態に保たれている。燃料が強塩基性であると、固体電解質膜内において中和反応が生じることから、水素イオン伝導性が失われてしまう。したがって、このようなことを避けるため、燃料電池用燃料はpH 4～8の範囲とする。これにより、燃料電池の動作を妨げることなく、浸透圧を生じせしめることが可能となる。さらに、燃料をpH 4～8の範囲とすれば、集電体や電極、金属製シール等の金属製部品に対する腐食等の悪影響を与えることが少なく、信頼性の高い燃料電池を提供することができる。

【0064】

強電解質は、水素イオン伝導性を上昇させることができるとする点では好ましいが、単位セルを多数直列に接続し、電池全体の電圧が1V程度以上となる場合は、水の電気分解が生じてしまう。このような場合には、電解質は採用せず

、たとえば上記したような有機化合物を使用することができる。こうすることにより、燃料の液抵抗を適度に高く保ち、水の電気分解を生じさせることなく、上記浸透圧を生じせしめることができる。

【0065】

本発明における燃料極102および酸化剤極108の作製方法は特に制限がないが、たとえば以下のようにして作製することができる。

【0066】

まず燃料極102および酸化剤極108の触媒の炭素粒子への担持は、一般的に用いられている含浸法によって行うことができる。次に触媒を担持させた炭素粒子と固体高分子電解質粒子を溶媒に分散させ、ペースト状とした後、これを基体に塗布、乾燥させることによって燃料極102および酸化剤極108を得ることができる。ここで、炭素粒子の粒径は、たとえば0.01～0.1μmとする。触媒粒子の粒径は、たとえば1nm～10nmとする。固体高分子電解質粒子とは、たとえば、重量比で2：1～40：1の範囲で用いられる。また、ペースト中の水と溶質との重量比は、たとえば、1：2～10：1程度とする。基体へのペーストの塗布方法については特に制限がないが、たとえば、刷毛塗り、スプレー塗布、およびスクリーン印刷等の方法を用いることができる。ペーストは、約1μm～2mmの厚さで塗布される。ペーストを塗布した後、使用するフッ素樹脂に応じた加熱温度および加熱時間で加熱し、燃料極102または酸化剤極108が作製される。加熱温度および加熱時間は、用いる材料によって適宜に選択されるが、たとえば、加熱温度100℃～250℃、加熱時間30秒間～30分とすることができる。

【0067】

本発明における固体高分子電解質膜114は、用いる材料に応じて適宜な方法を採用して作製することができる。たとえば固体高分子電解質膜114を有機高分子材料で構成する場合、有機高分子材料を溶媒に溶解しないし分散した液体を、ポリテトラフルオロエチレン等の剥離性シート等の上にキャストして乾燥することにより得ることができる。

【0068】

以上のようにして作製した固体高分子電解質膜114を、燃料極102および酸化剤極108で挟み、ホットプレスし、電極一電解質接合体101を得る。このとき、両電極の触媒が設けられた面と固体高分子電解質膜114とが接するようにする。ホットプレスの条件は、材料に応じて選択されるが、固体高分子電解質膜114や電極表面の電解質膜を有機高分子で構成する場合、これらの高分子の軟化温度やガラス転位温度を超える温度とすることができる。具体的には、例えば、温度100～250℃、圧力5～100kgf/cm²、時間10秒～300秒とする。

【0069】

ここで、燃料極において反応しなかった液体有機燃料を回収して、再度利用することもできる。このような形態について、図3を参照して説明する。

【0070】

図3においては、燃料電池100の詳細は、図1と同様であるため省略している。本実施の形態においては、燃料電池の燃料極に燃料を供給する燃料供給部313、燃料電池の燃料極から排出される使用済み燃料を回収する燃料回収部314と、使用済み燃料中の液体有機燃料と上記化合物の濃度を測定するための濃度検知部315と、使用済み液体燃料中の液体有機燃料および上記化合物の濃度を調整するための濃度調整部316とを含む燃料供給系を備えている。また燃料等は、図示されない液体輸送機構によって図中の矢印の方向に移動する。

【0071】

燃料は、燃料供給部313より燃料電池100の燃料極に供給され、燃料極通過後、燃料回収部314により回収される。二酸化炭素など、燃料極における電極反応により生じた物質は燃料回収部314において分離される。次に回収された燃料は、濃度検知部315に送られ、液体有機燃料および上記化合物の濃度が測定される。この測定結果に基づき、濃度調整部316において液体有機燃料および上記化合物の濃度が適正に調整され、燃料として再生される。こうして再生された燃料は、燃料供給部313に輸送され、燃料電池100の燃料極へ送られる。

【0072】

このような燃料供給系を備えることにより、燃料を効率的に利用することが可能な燃料電池が実現する。

【0073】**【実施例】**

以下に本発明の固体高分子型燃料電池用電極及びそれを用いた燃料電池について実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0074】**(実施例1)**

本実施例に係る燃料電池について図2を参照して説明する。

【0075】

まず燃料極102および酸化剤極108において触媒となる白金を3%含有するジニトロジアミン白金硝酸溶液500gにアセチレンブラック10g（デンカブラック（登録商標）；電気化学工業社製）を混合させて攪拌後、還元剤として98%エタノール60mLを添加した。この溶液を約95℃で8時間攪拌混合し、触媒物質と白金微粒子をアセチレンブラック粒子に担持させた。そして、この溶液をろ過、乾燥して触媒担持炭素粒子を得た。白金の担持量はアセチレンブラックの重量に対し50%程度であった。

【0076】

次に、触媒担持炭素粒子200mgと5%ナフィオン（登録商標）溶液（アルコール溶液、アルドリッヂ・ケミカル社製）3.5mLとを混合攪拌し、触媒および炭素粒子表面にナフィオン（登録商標）を吸着させた。こうして得られた分散液を50℃にて3時間超音波分散器で分散することによりペースト状とした。このペーストをカーボンペーパー（東レ製：TGP-H-120）上にスクリーン印刷法で2mg/cm²塗布し、120℃で乾燥させて電極を得た。

【0077】

固体高分子電解質膜114としては、デュポン社製ナフィオン117（登録商標、膜厚150μm）を使用した。この固体高分子電解質膜114に対し、上記で得た電極を120℃で熱圧着して燃料極102および酸化剤極108とした。

【0078】

これらの電極により固体高分子電解質膜114を挟み、温度150℃、圧力10kgf/cm²10秒間の条件でホットプレスすることにより電極-電解質接合体101を作製した。

【0079】

燃料極102に燃料を供給するために、テトラフルオロエチレン樹脂性の燃料用流路311を燃料極102上に設けた。この燃料用流路311には、燃料タンク307および廃液タンク308を設けた。燃料タンク307にはポンプが備えられており、図中の矢印に示されるように、燃料極102にメタノールを絶えず供給できるような構成となっている。

【0080】

また、酸化剤極108に酸化剤を供給するために、テトラフルオロエチレン樹脂性の酸化剤用流路312を酸化剤極108上に設けた。この酸化剤用流路312には、酸素コンプレッサー309および排気口310を設け、図中の矢印に示されるように、酸化剤極108に酸素を絶えず供給できるような構成とした。

【0081】

燃料タンク307には、10wt%メタノール水溶液にジエチレングリコールを溶解させた燃料を注入した。なお、この燃料のジエチレングリコールの濃度は、0.1mol/Lとした。この燃料を2mL/minで燃料極102に供給した。

【0082】

また酸化剤極108に対しては、酸素コンプレッサー309により、1.1気圧、25℃の酸素を供給した。このような条件で運転し、単位セルの電流電圧特性を測定した。

【0083】**(実施例2)**

実施例1と同様の構成の燃料電池を用い、燃料タンク307に注入する燃料として、10wt%メタノール水溶液にグルコースを溶解させた燃料を注入した。なお、この燃料のグルコースの濃度は、0.1mol/Lとした。この燃料を2

mL/min で燃料極102に供給した。酸素については実施例1と同条件とした。このような条件で運転し、単位セルの電流電圧特性を測定した。

【0084】

(実施例3)

実施例1と同様の構成の燃料電池を用い、燃料タンク307に注入する燃料として、10wt%メタノール水溶液にNaClを溶解させた燃料を注入した。なお、この燃料のNaClの濃度は、0.1mol/Lとした。この燃料を $2\text{mL}/\text{min}$ で燃料極102に供給した。酸素については実施例1と同条件とした。このような条件で運転し、単位セルの電流電圧特性を測定した。

【0085】

(比較例1)

実施例1と同様の構成の燃料電池を用い、燃料タンク307に注入する燃料として10wt%メタノール水溶液を用い、 $2\text{mL}/\text{min}$ で燃料極102に供給した。酸素については実施例1と同条件とした。

【0086】

上記のような条件で運転し、単位セルの電流電圧特性を測定した。

【0087】

実施例1～3、比較例1の燃料電池の電流電圧特性の測定結果を表1に示した。

【0088】

【表1】

表1

	開放電圧(V)	短絡電流(mA/cm ²)	最大電力(mW/cm ²)
実施例1	0.64	260	39
実施例2	0.65	280	49
実施例3	0.66	330	54
比較例1	0.6	200	33

【0089】

実施例1～3における単位セルは、比較例1の単位セルと比較して、開放電圧・短絡電流・最大電力のいずれについても優れることがわかった。これは、次のような理由によると考えられる。実施例1～3の単位セルにおいては、燃料にジ

エチレングリコールあるいはグルコースあるいはNaClを溶解させているため、固体高分子電解質膜114と燃料極102中に存在する燃料との界面において、酸化剤側から燃料極側への方向の浸透圧が生じる。このため、燃料極側から酸化剤極側への水分子の移動が抑制されることから、メタノールのクロスオーバーが低減されたことによると考えられる。

【0090】

特に実施例3の単位セルにおいては、1分子のNaClがNa⁺およびCl⁻に解離して2分子として振る舞うため、実施例1および2の単位セルより大きな浸透圧が生じていると考えられる。また、実施例3の単位セルにおいては、燃料中に強電解質が溶解していることから燃料の導電性が高くなっている。このことは、単位セルの内部抵抗の軽減に寄与している。以上のことから、実施例3の単位セルの性能が最も優れる結果となったと考えられる。

【0091】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、液体有機燃料のクロスオーバーを抑制することが可能となるため、燃料電池の高出力化・高燃料効率化を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の燃料電池の一例の構造を模式的に表した断面図である。

【図2】

本発明の燃料電池の一例の構造を模式的に表した断面図である。

【図3】

本発明の燃料電池の一例における燃料供給系について説明するための図である。

【符号の説明】

100 燃料電池

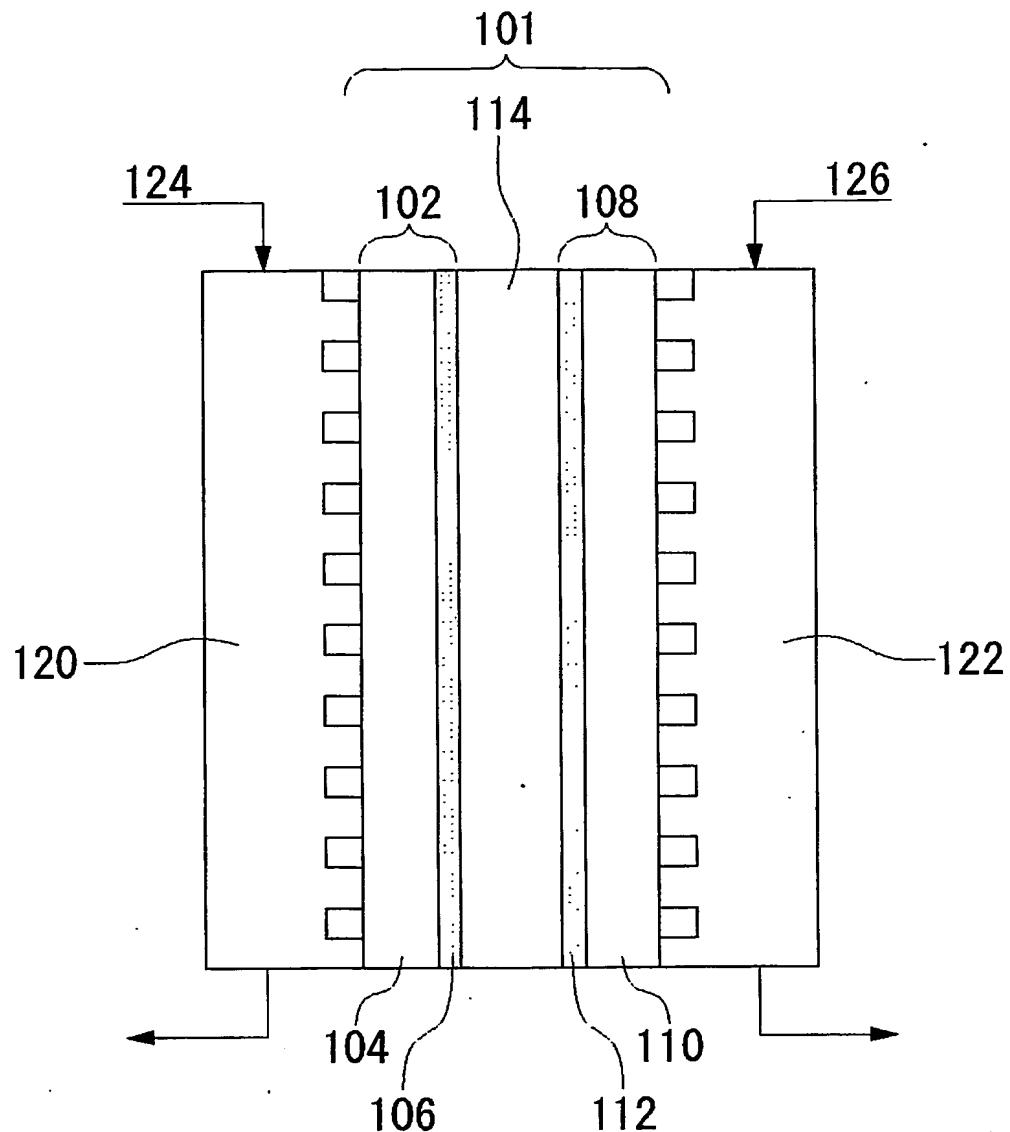
101 電極-電解質接合体

102 燃料極

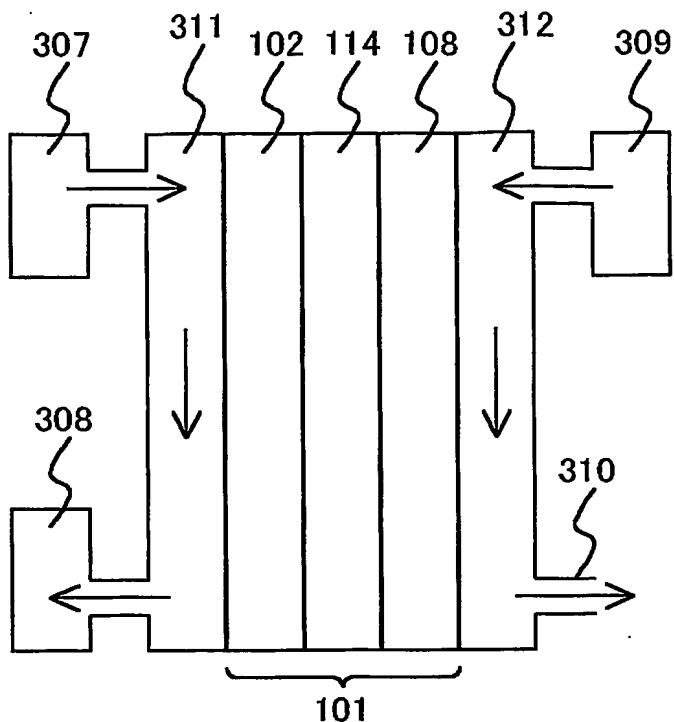
- 104 基体
- 106 触媒層
- 108 酸化剤極
- 110 基体
- 112 触媒層
- 114 固体高分子電解質膜
- 120 燃料極側セパレータ
- 122 酸化剤極側セパレータ
- 124 燃料
- 126 酸化剤
- 307 燃料タンク
- 308 廃液タンク
- 309 酸素コンプレッサー
- 310 排気口
- 311 燃料用流路
- 312 酸化剤用流路
- 313 燃料供給部
- 314 燃料回収部
- 315 濃度検知部
- 316 濃度調整部

【書類名】 図面

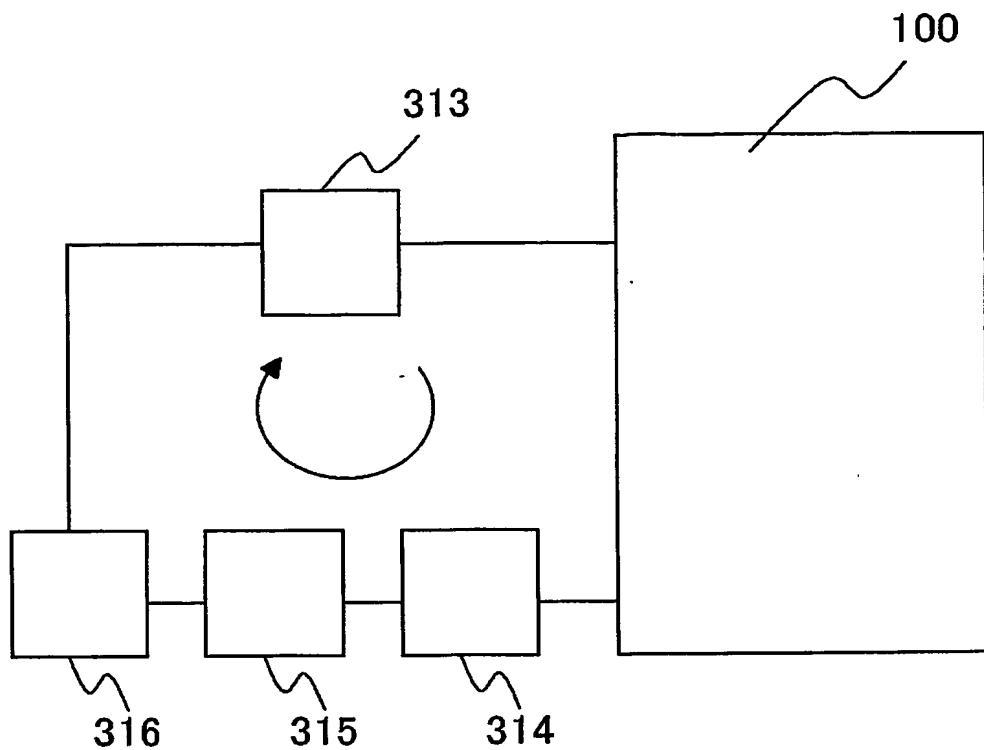
【図 1】

100

【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 クロスオーバーを抑制することが可能な固体電解質型燃料電池用燃料を提供し、燃料電池の高出力化・高燃料効率化を実現する。

【解決手段】 燃料124中に固体高分子電解質膜114を透過しない物質、たとえば電解質や有機化合物を溶解させる。これにより、燃料極102中の燃料124と固体高分子電解質膜114との間の界面において、酸化剤極108から燃料極102への方向の浸透圧が生じる。そのため、燃料極102側から酸化剤極108側への水分の移動が抑制されることから、燃料のクロスオーバーを抑制することが可能となる。

【選択図】 図1

特願2002-190985

出願人履歴情報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝五丁目7番1号

氏 名 日本電気株式会社